

AN 1988:474564 CAPLUS
 DN 109:74564
 ED Entered STN: 02 Sep 1988
 TI Sizing compositions for glass fibers
 IN Nakamura, Katsuyoshi; Mori, Naokichi; Kameda, Norio
 PA Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C03C025-02
 ICS C09J003-16
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 42, 57

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 63035440	A2	19880216	JP 1986-178850	19860731 <--
	JP 07094337	B4	19951011		
PRAI	JP 1986-178850		19860731		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 63035440	ICM	C03C025-02
	ICS	C09J003-16
	IPCI	C03C0025-02 [ICM,4]; C09J0003-16 [ICS,4]
	IPCR	C09J0163-00 [I,A]; C09J0163-00 [I,C*]
	ECLA	C03C025/02; C09J003/16

AB Title compns. useful for improving phys. properties of glass fibers comprise aqueous dispersion of carboxyl group-containing acrylic epoxy resins neutralized with bases. The resins are prepared by polymerizing ethylenically unsatd. carboxylic acids and other unsatd. compds. in the presence of epoxy resins. Thus, 75 parts Epikote 1010 was dissolved in 66.4 parts BuOH, added with a mixture of methacrylic acid 13, styrene 12, Bz2O2 1.75, and BuOH 7.5 parts at 105° over 2 h, heated at the same temperature for 3 h, cooled to 90°, and transferred into a mixture of 10.8 parts dimethylethanolamine and 813.6 parts water to prepare a dispersion which was added with 10 parts Beckamine melamine resin. Impregnating binder-free glass filament paper in the dispersion, and heating at 160° for 20 min gave a coated sheet with tensile strength 4.2 and 3.8 kg/15 mm initially and after impregnating in acetone, resp., vs 3.8 and 2.1, resp., for a sheet coated with an acrylic emulsion.

ST sizing epoxy resin glass fiber; graft acrylic epoxy sizing dispersion

IT Thermal insulators
 (glass fibers for, with graft acrylic epoxy resin sizing for improved strengths and adhesion)

IT Sizes
 (graft acrylic epoxy resin dispersions, for glass fibers with improved phys. properties and adhesion)

IT Glass fibers, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)
 (sizing compns. for, dispersion containing grafted acrylic epoxy resin neutralized with bases as)

IT 115708-05-9 115708-07-1 115708-09-3 115708-11-7 115708-13-9
 115735-59-6

RL: USES (Uses)
 (sizes, for glass fibers)

DERWENT-ACC-NO: 1988-081715

DERWENT-WEEK: 198812

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Glass fibre treating agent with good bundling properties
- obt'd. by neutralising aq. dispersion of carboxylic
contg. acrylated epoxy! resin using a base

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON INK & CHEM KK[DNIN]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0178850 (July 31, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 63035440 A</u>	February 16, 1988	N/A	005	N/A
JP 95094337 B2	October 11, 1995	N/A	004	C03C 025/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 63035440A	N/A	1986JP0178850	July 31, 1986
JP 95094337B2	N/A	1986JP0178850	July 31, 1986
JP 95094337B2	Based on	JP 63035440	N/A

INT-CL (IPC): C03C025/02, C09J003/16 , C09J163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63035440A

BASIC-ABSTRACT:

Glass fibres treating agent comprises aq dispersion of waterdispersible resin compsn. obt'd by neutralising carboxyl radicalcontg acrylated epoxy resin prep'd by copolymerising ethylenic unsat'd carboxylic acid cpd with another copolymerisable unsat'd cpd in the presence of epoxy resin, with basic cpd. USE - Agent has strong bundlability, and good solvent resistance, acid resistance, alkali resistance, water resistance, etc. and good adherability to resin.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: GLASS FIBRE TREAT AGENT BUNDLE PROPERTIES OBTAIN NEUTRALISE
AQUEOUS DISPERSE CARBOXYLIC CONTAIN ACRYLATED POLYEPOXIDE RESIN
BASE

DERWENT-CLASS: A21 A87 F06 L01

CPI-CODES: A04-F04B; A04-F05; A05-A01E; A08-M01B; A10-E01; A12-B05; A12-G;
A12-G03; A12-S08B; F01-D09B; F01-H06; F01-H06B; F03-C02A; F03-C07;
F03-D; L01-F03A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5214U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0011 0222 0228 0231 0404 1282 3204 2021 2122 2177 2198 2206 2214
2307 2435 2504 3251 2607 2608 2609 3252 2724
Multipunch Codes: 014 03& 034 04 074 075 226 231 239 27& 303 308 311 359
397 431 436 441 477 53& 532 533 535 54& 541 545 548 549 58 597 600 679 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988036701

PAT-NO: JP363035440A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63035440 A
TITLE: AGENT FOR TREATING GLASS FIBER
PUBN-DATE: February 16, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
NAKAMURA, KATSUYOSHI
MORI, NAOKICHI
KAMEDA, NORIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAINIPPON INK & CHEM INC	N/A

APPL-NO: JP61178850

APPL-DATE: July 31, 1986

INT-CL (IPC): C03C025/02, C09J003/16

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an agent for treating glass fiber and having excellent collecting power, solvent resistance, acid resistance, alkali resistance, water resistance, heat resistance, etc., by neutralizing a carboxyl-containing acrylic epoxy resin with a basic compound and dispersing the neutralized product in an aqueous medium.

CONSTITUTION: A carboxyl-containing acrylic epoxy resin is produced by polymerizing an ethylenic unsaturated carboxylic acid compound (e.g. acrylic acid, maleic acid, etc.) with other copolymerizable unsaturated compound (e.g. methyl acrylate, styrene, etc.) in the presence of an epoxy resin (e.g. epichlorohydrin/ bisphenol epoxy resin). The resin is neutralized with a basic compound (e.g. ammonia) and dispersed in an aqueous medium to obtain the objective agent for the treatment of glass fiber. The treating agent is suitable as an agent for applying to glass in fiberforming process or an agent for treating glass fibers for use as a composite material.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-35440

⑬ Int.Cl.⁴C 03 C 25/02
C 09 J 3/16

識別記号

JFM

庁内整理番号

Z-8017-4G
7102-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ガラス繊維処理剤

⑯ 特 願 昭61-178850

⑰ 出 願 昭61(1986)7月31日

⑱ 発 明 者 中 村 勝 義 千葉県市原市大厩786-18
 ⑱ 発 明 者 森 直 吉 千葉県千葉市東寺山町1015-24
 ⑱ 発 明 者 亀 田 徳 郎 千葉県千葉市千城台1-27-9
 ⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ⑲ 代 理 人 弁理士 館野 千恵子

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス繊維処理剤

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン性不飽和カルボン酸化合物と他の共重合性不飽和化合物をエポキシ樹脂の存在下で重合させて得られるカルボキシ基含有アクリル化エポキシ樹脂を、塩基性化合物で中和して水性媒体中に分散させた水分散性樹脂組成物よりなることを特徴とするガラス繊維処理剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はガラスを繊維化する際に塗布する処理剤、あるいは塗布後の処理剤であって、塗布力が強く、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、耐熱性、電気特性に優れ、かつ各種熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂との接着性に優れたガラス繊維処理剤に関するものである。

〔従来技術とその問題点〕

ガラス繊維は従来より、ガラスヤーン、ガラスクロス、ガラスロービング、ガラスマット、ガラスチョップドストランド等の色々の形態で、電気絶縁用、強化プラスチック用、強化セメント用、炉過用、吸音用、断熱用、装飾用等の色々の用途で、単体であるいは複合材料として使用されている。これらガラス繊維製品を製造する際に各々の用途に応じてポリ酢酸ビニルエマルジョン、ポリアクリル酸エステルエマルジョン、水溶性高分子、フェノール系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ポリエステル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン等が処理剤として施される。あるいは繊維化後複合材料として使用するために同様の処理剤があるいは、いわゆるシランカップリング剤と併用して処理されている。しかしながら厳しい条件にさらされ、高度の特性を要求される用途、例えば電気絶縁用、強化セメント用、エンジニアリングプラスチック強化用、ブレーキ・クラッチフェーシング等の摩擦剤のアスベスト代替用等の用途ではより

優れた処理剤用の樹脂が要求されている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、より高性能の処理剤を開発するため鋭意研究した結果、エポキシ樹脂の存在下でエチレン性不飽和カルボン酸化合物とその他の共重合性化合物とをグラフト重合させてえられるカルボキシル基含有アクリル化エポキシ樹脂を水性媒体中に分散させた水分散性樹脂組成物を用いることにより非常に優れたガラス繊維処理剤が得られることを見出した。

すなわち本発明はエチレン性不飽和カルボン酸化合物と他の共重合性不飽和化合物をエポキシ樹脂の存在下で重合させて得られるカルボキシル基含有アクリル化エポキシ樹脂を、塩基性化合物で中和して水性媒体中に分散させた水分散性樹脂組成物よりなることを特徴とするガラス繊維処理剤を提供するものである。

即ち、本発明のガラス繊維処理剤はカルボキシル基含有アクリル樹脂がエポキシ樹脂の炭素骨格にグラフトされたカルボキシル基含有アクリル化

エポキシ樹脂組成物の水分散物である。

上記エチレン性不飽和カルボン酸化合物としては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の1種又は2種以上が使用される。その他の共重合性不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチル-ヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、1-ブチルスチレン、クロルスチレンなどのスチレン系モノマー、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシル基含有モノマー、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル

(メタ)アクリルアミドなどのN-置換(メタ)アクリル系モノマー、(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有モノマー、並びにアクリロニトリルなどの1種又は2種以上から選択することができるが、そのうちエチレン性不飽和芳香族単体、特にスチレンが好ましい。

エチレン性不飽和カルボン酸化合物の使用量は全モノマーの12~95重量%である。12重量%より少ない使用量では水性媒体中に於ける樹脂の分散安定性が悪く、ガラス繊維とマトリックス樹脂との接着性も悪くなる。また95重量%をこえるとグラフト化が進行しにくい。

エポキシ樹脂はエピクロルヒドリン/ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましく1分子中に平均1.1個ないし2.0個のエポキシ基を有し、数平均分子量が900以上のものが好ましい。市販品としては大日本インキ化学工業株式会社製のエピクロン1050、エピクロン4050、エピクロン7050、油化シェル株式会社製のエピコート1001、エピコート1004、エピコート1007、エピコート1009、エビ

コート1010などがある。またより低分子量のエピクロン850、エピコート828も使用でき、また上記エポキシ樹脂のエポキシ基に脱水ヒマシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸等の植物油脂肪酸もしくはビスフェノールAなどの変性剤を反応せしめた変性エポキシ樹脂も使用できる。

上記アクリル系モノマーとエポキシ樹脂との配合比は重量比で2:1~1:10の範囲から選ばれる。

本発明において水分散性樹脂組成物の調製は、まず、製水性有機溶媒中でエポキシ樹脂の存在下、80~150℃でエチレン性不飽和カルボン酸化合物と、その他の共重合性不飽和化合物とをベンゾイルパーオキシドのような有機過酸化物を比較的多量に、たとえば全モノマーに対して3~12重量%使用してグラフト重合させることによりカルボキシル基含有アクリル化エポキシ樹脂を製造する。次いで最終組成物のpHが4~11となる量の塩基性化合物、好ましくはアンモニアまたはアミンを加え水性媒体中に分散せしめればよい。

上記アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン類、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール等のアルカノールアミン類、モルホリン等、またエチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の多価アミンも使用できる。

本発明において水性媒体とは少なくとも10重量%以上が水である水単独もしくは親水性有機溶剤との混合物を意味し、親水性有機溶剤としてはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソブタノール等のアルキルアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール等のエーテルアルコール類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエーテルエステル類、その他ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジアセトンアルコール類が使

用される。

更に上記水分散性樹脂組成物に対して必要に応じて硬化剤として水性のアミノプラスト樹脂、フェノプラスト樹脂等を添加してガラス繊維処理剤として用いることができる。更に必要に応じてシランカップリング剤の如き表面処理剤を添加して用いることもできる。

〔発明の効果〕

本発明のガラス繊維処理剤は必須成分としてカルボキシ基を有するアクリル変性の高分子量化されたエポキシ樹脂よりなる水分散性樹脂組成物を用いているので集束力が強く耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、耐熱性、電気特性に優れ、かつ各種熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂との接着性に優れた処理剤である。例えば電気絶縁用にはその優れた耐溶剤性、耐熱性、電気特性、エポキシ樹脂に対する接着性、エンジニアリングプラスチック強化用には耐熱性、樹脂に対する接着性、強化セメント用には耐アルカリ性、摩擦材用のアスベスト代替用には耐熱性、樹脂に対する接

着性、分散性といった特性が発揮され従来解決できなかった高度の要求を満足させるものが得られる。

以下本発明を実施例により説明する。なお例中「部」、「%」はそれぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

実施例 1

コンデンサー、温度計、滴下ロート、窒素ガス導入管、攪拌機を装着したフラスコを窒素置換し、n-ブタノール66.4部を仕込み、リフラックス温度まで昇温し、エピコート1010（油化シェルエポキシ社製）75部を投入して溶解させ、105℃に冷却した後、メタアクリル酸13部、スチレン12部、過酸化ベンゾイル1.75部、n-ブタノール7.5部の混合物を2時間かけて滴下し、更に105℃で3時間保持した後、90℃以下に冷却し、ジメチルエタノールアミン10.8部、イオン交換水813.8部を投入し、攪拌混合して水分散性樹脂組成物を得た。得られた水分散性樹脂組成物にベッカミンAPN（大日本インキ化学工業社製、水溶性

メラミン樹脂）10部を加えた。

実施例 2～4

実施例 1と同様にして、表-1に示すような配合組成物を得た。

表 - 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
n-ブタノール	66.4	66.4	66.4	58.15
エピコート1010	75	80		
エピコート1009			60	
変性エポキシ樹脂 注1)				82.25
メタアクリル酸	10	10	13	13
スチレン	13	7	15	11
アクリル酸エチル	2	2		2
メタアクリル酸メチル			5	
メタアクリル酸ブチル			7	
アクリル酸2-ヒドロキシエチル		1		
過酸化ベンゾイル	1.75	1.8	3.6	1.75
n-ブタノール	7.5	7.5	7.5	7.5
ジメチルエタノールアミン	8.3	10.3	10.8	10.8
イオン交換水	813.1	814.1	811.8	813.6
ベッカミン APN	10		10	
ベッカミン MA-S 注2)		14		6

注1) エピクロン850(大日本インキ化学工業社製、液状エポキシ樹脂) 48.1部、ビスフェノールA 25.9部、ブチルセロソルブ 8.1部、トリローブチルアミン0.15部を130℃～150℃で反応させて得られた生成物。

注2) 大日本インキ化学工業社製、水溶性メラミン樹脂。

試験例1

電気絶縁用ガラス繊維不織布の処理

市販のガラスフィラメントペーパー坪量60g/m²を電気炉にて550℃、2分でバインダーを焼去し、実施例1～4の処理剤を含浸せしめ(付着量8%) 160℃で20分乾燥硬化させた。表-2に得られたガラス繊維不織布の常態及びアセトン浸漬後の引張試験結果を示す。比較としてアクリルエマルジョンを用いて同様に作成したガラス繊維不織布の試験結果を併記する。

また得られた上記実施例のガラス繊維不織布に

ンド番手75g/1000m)よりストランドを引き出し電気炉にて550℃で焼成してバインダーを除き実施例1～4の処理剤を含浸させ(付着量2.5%)、140℃で30分硬化させた後、25mmにカットしチップドストランドとした。

セメント100部、砂200部、ガラス繊維15部、水40部を混合し成型した。28日養生後の曲げ強度、促進劣化の試験を行なった結果を表-3に示す。

試験例3

FRP用ガラス繊維の処理

市販FRP用ガラスロービング(ロービング番手2400g/1000m)よりストランドを引き出し、電気炉にて550℃、2分でバインダーを除き実施例1～4の処理剤に更に各々マーマタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン0.3部、ステアリン酸テトラエチレンペンタミン縮合物0.1部を加えてサイジング剤を調整し、含浸させ140℃×30分硬化せしめた後6mmのチップドストランドを作成した。次にこのチップドストランドを用いて下

記のエポキシ樹脂を含浸乾燥しプリプレグを作り、このプリプレグ10枚と片面に銅箔を貼み重ね、温度170℃、圧力40kg/cm²で60分間プレスし積層成型して厚み1.6mmの銅箔積層板を得た。

エポキシ樹脂配合

エピクロン1125-75M 68部
(大日本インキ化学工業社製エポキシ樹脂)

エピクロン1120-80M 32部
(" ")

バーカムTD-2093-60M 23部
(" " ノボラック樹脂)

キュアゾール2E-4M2-CN 0.2部
(四国化成社製硬化触媒)

メチルエチルケトン 57.6部

得られた積層板は常温打抜加工が容易に出来、優れた電気絶縁性、耐熱性、耐薬品性を有していた。

試験例2

強化セメント用ガラス繊維の処理

市販強化セメント用ガラスロービング(ストラ

記組成の樹脂コンパウンドをニーダーで7分混練し、プレス成型してテストピースを作成し、JIS K-6811に基づいて機械物性を測定した結果を表-4に示す。

プレミックスコンパウンド組成

イソフタル酸系ポリエステル樹脂 150

炭酸カルシウム 260

ベンゾイルパーオキサイド 3
(50%ペースト)

ステアリン酸亜鉛 10

チップドストランド 75

試験例4

断熱材用ガラスウールの処理

ガラス短繊維7gを80cm×90cmの金網上に均一に広げ実施例1～4の処理剤を更にイオン交換水で固形分2%に希釈し、35gずつ両面にスプレーした。次いで30分室温で乾燥した後10cm×10cmに切断し、重ね合わせて180℃で10分間硬化させ白色のマットを得た。このマットの引張強度試験の結果を表-5に示す。比較として水溶性フェノール

ル樹脂を用いて上記と同様にして得たマットの試験結果を併記する。なおこのマットは赤褐色を呈していた。

表-2

処 理 剤 No.	実 施 例				比較例
	1	2	3	4	
常 態 強 度 kg/15mm	4.2	5.0	4.0	4.5	3.8
耐溶剤強度 kg/15mm	3.8	4.7	3.5	4.2	2.1

表-3

実 施 例 No.	1	2	3	4
曲 げ 強 度 kg/cm ²	182	195	192	197
促進劣化曲げ強度 ^{注3)} kg/cm ²	140	148	149	151

注3) 60℃湿空 1ヶ月

表-4

実 施 例 No.	1	2	3	4
付 着 率 %	1.0	1.3	1.0	1.0
トルエン溶解保持率 %	>95	>95	>95	>95
曲 げ 強 度 kg/mm ²	9.5	9.8	9.2	9.7
シャルピー衝撃強度 cm/cm ²	28	27	25	27

表-5

処 理 剤 No.	実 施 例				比較例
	1	2	3	4	
常態剥離強度 ^{注4)} g	140	158	149	145	131
耐湿剥離強度 ^{注5)} g	108	130	112	110	92

注4) マットを6cm×6cmに切断し、両面にゴム系接着剤を塗布して2枚の金属板にてはさみ十分に接着させた後、金属面に垂直方向に荷重をかけて剥離強度を測定。

注5) 相対湿度90%、室温、7日間放置後測定

代理人 弁理士 箱 野 千 恵 子